

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 61009451 A

(43) Date of publication of application: 17.01.88

(51) Int. Cl.

C08L 27/04  
C08K 6/17

(21) Application number: 59129784

(22) Date of filing: 23.06.84

(71) Applicant: NISSAN FUERO YUKI KAGAKU  
KK(72) Inventor: AKAMINE HIROSHI  
SATO YOSHINORI  
KAWASHIMA NOBUO

(54) CHLORINE-CONTAINING RESIN COMPOSITION

(57) Abstract:

PURPOSE: A chlorine-containing resin composition having excellent anti-coloration properties obtained by adding a perchlorate of an ethanolamine to the resin.

CONSTITUTION: 0.001W5wt% perchlorate (any one of a basic salt, a neutral salt, and an acid salt) of an ethanolamine (preferably triethanolamine) as an anti-coloration agent is added to 100pb.wt. chlorine-containing resin [e.g. a (co)polymer of vinyl chloride, vinylidene chloride, etc. or a chlorinated polyethylene]. In addition, a known substance used

usually as a stabilizer (e.g. a metal salt of an organic acid) and other additives such as a plasticizer, pigments, and a filler may be incorporated jointly into the composition.

COPYRIGHT: (C)1988 JPO&amp;Jeplo

(19) Japanisches Patentamt (JP)  
(12) Offenlegungsschrift (A)

(11) Offenlegungsnummer:  
Sho 61-9451

(51) Int. Klassifikat. n.  
C 08 L 27/04  
C 08 K 5/17

Identifikationszeichen:  
CAB

Amtsinterne Reg.-Nr.:  
7349-4J  
6681-4J

(43) Offenlegungstag: 17.01.1986

Prüfungsansprüche: keine; Zahl der Ansprüche: 1 (Umfang: 3 Seiten)

(54) Bezeichnung der Erfindung: Chlorhaltige Harzkomponente

(21) Anmelde-Nr.: Sho 59-129784

(22) Anmeldetag: 23.06.1984

(72) Als Erfinder benannt:

Hiroshi AKAMINE

c/o Nissan Ferro Organic Chemical Co., Ltd.,  
Saitama Works

Yoshinori SATO

1-11-3, Minami-Shinozaki, Kazo-shi,  
c/o Nissan Ferro Organic Chemical Co., Ltd.,  
Saitama Works

Nobuo KAWASHIMA

1-11-3, Minami-Shinozaki, Kazo-shi,  
c/o Nissan Ferro Organic Chemical Co., Ltd.,  
Saitama Works

(71) Anmelder:

Nissan Ferro Organic  
Chemical Co., Ltd.

1-11-3, Minami-Shinozaki, Kazo-shi,  
1-2-2, Nihonbashi Hon-cho, Chuo-ku, Tokyo

cm<sup>3</sup>/min at 210° and 30 kg/cm<sup>2</sup>.  
-10% 61518a Heat stabilizers for chlorine-contg. resins. Akamine,  
Hiroshi; Sato, Yoshinori; Kawashima, Nobuo (Nissan Ferro  
Organic Chemical Co., Ltd.) Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 61/  
299,451 [66 03,451] (Cl. C08L27/04), 17 Jan 1986, Appl. 84/129,784,  
23 Jan 1986; 8 pp. Resin compns. contg. 0.001-5.0 phr ethanolamine  
perchlorates have good yellowing resistance. Thus, plasticized PVC  
contg. 0.1 phr triethanolamine.HClO<sub>4</sub> was slightly yellow after 15 min  
at 160°, compared with yellow after 5 min, brown after 10 min, and  
black after 15 min with no perchlorate.

## Spezifikation

1. Bezeichnung der Erfindung:  
Chlorhaltige Harzkomponente

## 2. Patentansprüche

Chlorhaltige Harzkomponente, dadurch gekennzeichnet, daß 100 Gewichtsteilen eines chlorhaltigen Harzes 0,001-5 Gewichtsteile Perchlorat eines Ethanolamins zugesetzt werden.

## 3. Nähere Beschreibung der Erfindung

### Industrieller Nutzungsbereich:

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf eine chlorhaltige Harzkomponente mit herausragenden färbungsverhindernden Eigenschaften.

### Bisherige Technik und Probleme:

Bei chlorhaltigen Harzen, wie z.B. Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid, chloriertes Polyethylen oder Kopolymere von Vinylchlorid und Vinylidenchlorid, treten durch die Verarbeitungswärme beträchtliche Färbungen und Zersetzungen auf. Um diese zu vermeiden, werden Stabilisatoren zugesetzt. Dabei hat man mit Stabilisatoren unter Verwendung von Cd- und Pb-Verbindungen im Hinblick auf die Verhinderung von Färbungen befriedigende

Ergebniss erzielt, aber wegen der Toxizität von Cd und Pb ist ihre Nutzung in den letzten Jahren allmählich eingeschränkt worden.

Aus diesem Grund hat man die Entwicklung von Stabilisatoren vorangetrieben, die Verbindungen der gering toxischen Metalle Ca, Ba, Mg und Zn verwenden. Die niedrige Toxizität ist zwar eine Stärke dieser Ca-, Ba-, Mg- und Zn-Verbindungen, ihre Eigenschaften bezüglich der Verhinderung von Färbungen sind jedoch unzureichend. Deshalb muß eine Verbesserung dieser Eigenschaften erfolgen, indem organische Phosphorverbindungen, Epoxyverbindungen und andere Antifärbungsmittel, wie sie in den Offenlegungsschriften Sho 53-18655, Sho 55-9625 und Sho 55-71744 dargelegt sind, miteinander kombiniert werden. Dennoch sind die färbungsverhindernden Eigenschaften, etwa unter harten Verarbeitungsbedingungen, unvollkommen.

#### **Wege zur Lösung der Probleme:**

Die Erfinder haben im Ergebnis vielfältiger Untersuchungen herausgefunden, daß sich die Eigenschaften bezüglich der Verhinderung von Färbungen dadurch beträchtlich verbessern, daß einem chlorhaltigen Harz zusammen mit bislang als Stabilisatoren verwendeten Verbindungen das Perchlorat eines Ethanolamins zugesetzt wird. Das heißt, bei der vorliegenden Erfindung handelt es sich um eine chlorhaltige Harzkomponente, dadurch gekennzeichnet, daß 100 Gewichtsteilen eines chlorhaltigen Harzes 0,001-5 Gewichtsteile Perchlorat eines Ethanolamins zugesetzt werden.

#### **Regulierung des Perchlorats:**

Die bei der vorliegenden Erfindung verwendeten Perchlorate von Ethanolaminen können mittels Neutralisation des Ethanolamins in einer Perchlorsäurelösung gewonnen werden. Geeignet sind Mono-, Di- oder Triethanolamin, besonders herausragende färbungsverhindernde Eigenschaften weisen jedoch Perchlorate des Triethanolamins auf.

Die Perchlorate von Ethanolaminen nach dieser Erfindung umfassen basische und auch saure Salze. Wird beispielsweise 1 Mol Triethanolamin in 1 Mol Perchlorsäure neutralisiert, erhält man ein neutrales Salz. 1 Mol Triethanolamin in 0,6 Mol Perchlorsäure ergibt ein basisches Salz, und 1 Mol Triethanolamin in 1,2 Mol Perchlorsäure ein saures Salz. Setzt man sie jeweils einem chlorhaltigen Harz zu, zeigen sie alle herausragende färbungsverhindernde Eigenschaften.

Die Perchlorate von Ethanolaminen nach dieser Erfindung werden dem chlorhaltigen Harz im Lösungszustand zugesetzt. Ethanolamine sind nämlich wasserlöslich, und Perchlorsäure wird nur als 60%ige, 40%ige o.ä. Lösung angeboten. Ist der Gehalt des Perchlorats des Ethanolamins in der Lösung bekannt, so kann die dem chlorhaltigen Harz zugesetzte Perchlorat-Menge durch Umrechnung auf 100% ermittelt werden. Auch bei einer Zugabe zum chlorhaltigen Harz im Lösungszustand ist der Verbesserungseffekt erheblich, wenn eine hinreichende Dispersion und Durchmischung erfolgt.

#### **Verwendbare chlorhaltige Harze:**

Zu den in der vorliegenden Erfindung genannten chlorhaltigen Harzen gehören u.a. durch Polymerisation von Vinylchlorid, Vinylidenchlorid usw. gewonnene Einzel- und Kopolymere sowie Kopolymere mit deren Verbindungen, wie z.B. Ethylenvinylchlorid, und weiterhin Harze, die durch Chlorierung von Polyethylen, Polypropylen und anderen Polyolefinharzen gewonnen wurden, beispielsweise chloriertes Polyethylen und chloriertes Polypropylen. Außerdem kann die vorliegende Erfindung auch bei Polymermischungen von chlorhaltigen und chlorfreien Harzen, wie z.B. ABS (Acrylonitril-Butadien-Styrol-Harz), MBS (Methacrylonitril-Butadien-Styrol-Harz), EVA (Ethylen-Vinyl-Acetat-Harz), Butadien-Harz usw., angewandt werden.

Nach der vorliegenden Erfindung werden 100 Gewichtsteilen dieser chlorhaltigen Harze jeweils 0,001-5 Gewichtsteile Perchlorat eines Ethanolamins zugesetzt.

#### Anwendungsbereich der vorliegenden Erfindung:

Die gleichzeitige Verwendung der hier beschriebenen Komponente und bekannter Substanzen, die als herkömmliche Stabilisatoren genutzt werden, mindert die Wirkung der vorliegenden Erfindung in keiner Weise. Zu diesen gängigen Stabilisatoren gehören u.a. Salze metallorganischer Säuren, organische Phosphitverbindungen, organische Zinnverbindungen, Antioxydationsmittel, Ultraviolettabsorptionsmittel, Metalloxyde, Metallhydroxyde, Polyole, stickstoffhaltige Nichtmetallverbindungen und Epoxyverbindungen. Außerdem spricht nichts dagegen, dem Gemisch bei Bedarf Plastiziermittel, Pigmente, Füllmittel, Schaummittel, Mittel gegen elektrische Aufladung, Antitriebungsmittel [unleserlich], Mittel gegen "Plate-out", Oberflächenbehandlungsmittel, Gerüststoffe, Flammschwermetalle u.ä. beizugeben.

#### Ausführungsbeispiele:

Durch die weiter unten genannten Ausführungsbeispiele erfolgt eine konkrete Erläuterung. Folgende Testmethode wurde benutzt: Die jeweilige Zusammensetzung der Konglomerate wurde gemessen. Sie wurden in einen Henschel-Mischer mit Dampfmantel eingeführt, und während der Erwärmung mittels Dampf erfolgte eine etwa 5minütige Durchmischung bei hoher Umdrehungszahl (3000 U/min). Als die Temperatur der Mischung 110°C erreicht hatte, wurde der Inhalt entnommen und auf Normaltemperatur abgekühlt. Die Konzentration des Salzes der vorliegenden Erfindung ist je nach der auf 1 Mol Ethanolamin abgestimmten Molzahl der Perchlorsäurelösung unterschiedlich, liegt aber bei den gegebenen Ausführungsbeispielen im Bereich von etwa 70%-50%. Das mit dem Salz der vorliegenden Erfindung verbundene Wasser kann durch das Hochgeschwindigkeitsrühren während der Erwärmung, wie oben erwähnt, gleichmäßig auf das chlorhaltige Harz verteilt (und beseitigt) werden.

Dann wurden 100 g der gleichmäßig-dispergierten Mischung unter Verwendung einer Mischtrommel bei 175°C 5 Minuten lang durchgeknetet und Testlagen von 0,3 mm Dicke hergestellt. Diese Lagen wurden auf eine Größe von 5 cm x 5 cm zugeschnitten, übereinandergelegt und mit Hilfe einer Wärmepresse bei 180°C 5 Minuten, 10 Minuten und 15 Minuten wärmegepreßt. Dann wurden die Antifärbungseigenschaften verglichen.

#### Geschätzte Zahlenwerte:

- 1-2 schwarz-dunkelbraun
- 3-4 rotbraun
- 5-6 gelb
- 7-8 schwachgelb
- 9-10 farblos

#### Ausführungsbeispiel 1:

Zusammenstellung: Vinylchloridharz

DOP (Dioctylphthalat)

Bariumstearat

Salz n. d. vorliegenden Erfindung (Tab. 1)

100	Gewichtsteile
40	Gewichtsteile
1	Gewichtsteil
0,1	Gewichtsteile (als Lösung angewendet, aber zugesetzte Menge umgerechnet auf 100% ohn Wasser)

Tabelle 2

	Test Nr.	Perchlorat des Ethanolamins			Antifärbungseigenschaften		
		Art des Ethanolamins	M lzahl des Ethanolamins	Molzahl der Perchlosäure	5 Min.	10 Min.	15 Min.
V o r l i e g e n d e E r f i n d u n g	11	Tri-	1	1	10	9	7
	12	Tri-	1	1,2	10	9	7
	13	Di-	1	1	9	8	6
	14	Mono-	1	1	10	9	7
V e r g l e i c h	15	Keine			5	3	1
	16	Diphenyldecylphosphit			7	6	3
	17	1,4-Butandiol B-Aminocrotonat			7	3	2
	18	Tris(2-Hydroxyethyl)isocyanurat			8	7	6
	19	Dibenzoylmethan			8	7	6
	20	Bariumperchlorat			7	5	3

**Effekt der Erfindung:**

Aus den Ergebnissen von Ausführungsbeispiel 1 ist ersichtlich, daß das Salz der vorliegenden Erfindung durch das Hochgeschwindigkeitsrühren während der Erwärmung, wenn es dem chlorhaltigen Harz zugemischt wird, auch im Lösungszustand genauso wie ein herkömmlicher Zusatzstoff verwendet werden kann und seine Wirkung entfaltet. Es zeigt sich weiterhin, daß das Ethanolaminsalz gegenüber dem Vergleichstest in allen seinen Formen, d.h. Mono-, Di- und Tri-Form, bessere Antifärbungseigenschaften aufweist, und die Wirkung besonders bei Triethanolamin erheblich ist.

In Ausführungsbeispiel 2 zeigt sich, daß das Salz der vorliegenden Erfindung gegenüber den bekannten Antifärbungsmitteln der Vergleichstests eine bessere Wirkung aufweist. Folglich können chlorhaltige Harze mit hohem Warenwert zur Verfügung gestellt werden, und einer der bedeutenden Effekte besteht z.B. darin, daß die Verminderung der eingesetzten Mengen an anderen, teuren Stabilisatoren zu einer Reduzierung der Kosten führt.

Anmelder: Nissan Ferro Organic Chemical Co., Ltd.